

明細書

トリアリールスルホニウム塩の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト用酸発生剤或いは光カチオン性重合開始剤として有用な、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環の構造のみが異なるトリアリールスルホニウム塩の新規製造法に関するものである。

背景技術

[0002] トリアリールスルホニウム塩は、半導体製造分野のフォトリソグラフィー工程に於いて光酸発生剤として広く用いられている。

[0003] これらのトリアリールスルホニウム塩は、トリアリールスルホニウム ハライド(例えばクロライド、プロマイド等。)を中間体として様々なカウンターアニオンへ容易に交換可能である。

[0004] トリアリールスルホニウム プロマイドの合成法としては、例えば(1)ジアリールスルホキシドとGrignard試薬とを反応させる方法(例えば非特許文献1、非特許文献2等参照。)、(2)ジアリールスルホキシドと芳香族炭化水素を塩化アルミニウムの存在下で縮合反応させる方法(例えば非特許文献3参照。)、(3)ジアリールジクロロスルフидと芳香族炭化水素とを塩化アルミニウムの存在下で反応させる方法(例えば非特許文献4参照。)、(4)ジアリールスルフидとジアリールヨードニウム塩を反応させる方法(例えば非特許文献5参照。)等が知られている。

[0005] しかし、これらの方法は、例えば高温下での過酷な条件(例えば加熱還流操作、溶融反応等。)、亜硫酸ガスの発生、大量のアルミニウム廃液の排出等の問題点を有している。

[0006] そこで、ジアリールスルホキシドとアリールグリニヤール試薬とを、アルキル化剤としてトリエチルオキソニウム テトラフルオロボレート($\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$)を共存させることにより、穏和な条件下で反応させる方法(例えば非特許文献6参照。)が提案されている。しかし、この方法で使用される $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ は高価であるばかりか不安定な化合物であり、また人体に有害であるため操作及び取扱いが困難である等の問題点を有している。

BEST AVAILABLE COPY

また、この方法により目的のトリアリールスルホニウム塩を合成する際に、副生成物としてカチオン部の異なる構造を有するスルホニウム塩を含むか否かについては何ら開示されていない。

[0007] この問題を解決するために、 $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4^-$ の代わりに、活性化剤としてクロロトリメチルシラン(TMSCl)を共存させてトリアリールスルホニウム塩を合成する方法(例えば特許文献1参照。)が提案されている。しかし、この方法はカチオン部の3つの芳香環が同一であるスルホニウム塩の合成法としては好ましいものであるが、ジアリールスルホキシド[2つの芳香環は同じ構造(構造a)を有する。]に、当該ジアリールスルホキシドの芳香環とは構造の異なる芳香環(構造b)を導入する方法として利用した場合、これにより得られるスルホニウム塩の3つの芳香環の組合せは、目的物[即ち、3つの芳香環のうち2つが構造aであり、残りが構造bである化合物]のみならず、異なる芳香環の組合せからなる2種類の副生成物[即ち、3つの芳香環が全て構造aである化合物又は／及び3つの芳香環のうち1つが構造aであり、残り2つが構造bである化合物]が生成するという問題点を有している。

[0008] 特に、トリアリールスルホニウム塩をレジスト用酸発生剤として用いる場合、副生成物の共存は、例えばパターン形成、感度等に影響を及ぼすため好ましくなく、しかも、これを改良するのは難しいという問題点を有している。

[0009] このような状況下、トリアリールスルホニウム塩の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみが異なる構造を有するトリアリールスルホニウム塩を、副生成物を生ずることなく効率よく高収率で製造し得る方法の開発が望まれている現状にある。

[0010] 特許文献1:特許第3163615号公報
非特許文献1:B.S.Wildi, S.W.Taylor and H.A.Portratz, Journal of the American Chemical Society, Vol.73, p.1965(1951)
非特許文献2:J.L.Dektar and N.P.Hacker, Journal of the American Chemical Society, Vol.112, No.16, p.6004(1990)
非特許文献3:G.H.Wiegand and W.E.McEwen, The Journal of Organic chemistry, Vol.33, No.7, p.2671(1968)
非特許文献4:G.Dougherty and P.D.Hammond, Journal of the American Chemical

Society, Vol.61, p.80(1939)

非特許文献5:J.V.Crivello and J.H.W.Lam, The Journal of Organic Chemistry, Vol.43, No.15, p.3055(1978)

非特許文献6:Kenneth K.Andersen and Nicholas E.Papanikolaou, Tetrahedron Letters, No.45, p.5445(1966)

発明の開示

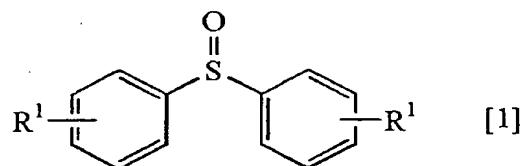
発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環の構造のみが異なるトリアリールスルホニウム塩(以下、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩と略記する。)を、副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、一般式[1]

[0013]



[0014] (式中、2つのR¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。)で示されるジアリールスルホキシドと一般式[2]

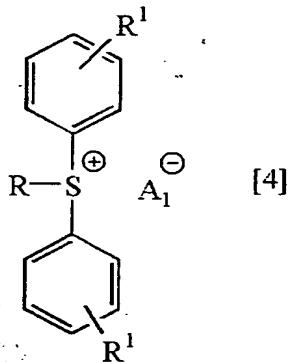
[0015] RMgX [2]

[0016] (式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式[1]に於けるR¹とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるアリールグリニヤール試薬と、当該ジアリールスルホキシドに対して3~7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式[3]

[0017] HA₁ [3]

[0018] (式中、 A_1 は強酸残基を表す。)で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式[4]

[0019]



[0020] (式中、 R 、 R^1 及び A_1 は前記に同じ。)で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法、の発明である。

発明の効果

[0021] 本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、酸素原子に対して親和性の高い活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件(例えば加熱還流操作、溶融反応等。)、亜硫酸ガスの発生、大量のアルミニウム廃液の排出、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩のみの合成、不純物である副生成物の含有等の問題点を有することなく、効率よく高収率で目的とするスルホニウム塩を製造し得る。このような効果は、本発明に於いて使用される酸素原子に対して親和性の高い活性化剤の使用量を大幅に増加させることにより生じたものであり、全く予測し得ないことであった。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 一般式[1]に於いて、 R^1 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0023] R^1 で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常、炭素数1~12、好ましくは1~6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソ

ヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられる。

[0024] R^1 で示される炭素数1~4のハロアルキル基としては、通常炭素数1~4、好ましくは1~2のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン化(例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等。)されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、具体的には、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジョードメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘptaフルオロプロピル基、ヘptaクロロプロピル基、ヘptaブロモプロピル基、ヘptaヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等が挙げられる。

[0025] R^1 で示されるアルコキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~8、好ましくは1~6のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ベンチルオキシ基、イソベンチルオキシ基、sec-ベンチルオキシ基、tert-ベンチルオキシ基、ネオベンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、tert-ヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、sec-ヘプチルオキシ基、tert-ヘプチルオキシ基、ネオヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオオクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、sec-ノニルオキシ基、tert-ノニルオキシ基、ネオノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、イソデシルオキシ基、sec-デシルオキシ基、tert-デシルオキシ基、ネオデシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、イソウンデシルオキシ基、sec-ウンデシルオキシ基、tert-ウンデシルオキシ基、ネオウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、イソドデシルオキシ基、sec-ドデシルオキシ基、tert-ドデシルオキシ基、ネオドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、2-シクロヘキシルエチルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロデシルオキシ基、シクロウンデシルオキシ基、シクロドデシルオキシ基等が挙げられる。

基、tert-ヘプチルオキシ基、ネオヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオオクチルオキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

[0026] R^1 で示されるアシル基としては、通常炭素数1ー16のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイyl基、シクロヘキシリカルボニル基等の脂肪族カルボン酸由来のもの、例えばベンジル基、ナフトイル基、トルオイル基等の芳香族カルボン酸由来のもの等が挙げられる。

[0027] 一般式[2]に於いて、 R で示される、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数6ー14、好ましくは6ー10のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

[0028] R で示される、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられる、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基及びアルコキシ基としては、一般式[1]に於ける R^1 で示されるこれらの置換基の例示と同様のものが挙げられる。

[0029] R で示される、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるアルキルチオ基としては、上記Rで示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるアルコキシ基の酸素原子が硫黄原子で置換されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1ー8、好ましくは1ー6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロ

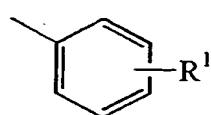
ピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、sec-ペンチルチオ基、tert-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、1-エチルプロピルチオ基、n-ヘキシルチオ基、イソヘキシルチオ基、sec-ヘキシルチオ基、tert-ヘキシルチオ基、ネオヘキシルチオ基、2-メチルペンチルチオ基、3-メチルペンチルチオ基、1,2-ジメチルブチルチオ基、2,2-ジメチルブチルチオ基、1-エチルブチルチオ基、2-エチルブチルチオ基、n-ヘプチルチオ基、イソヘプチルチオ基、sec-ヘプチルチオ基、tert-ヘプチルチオ基、ネオヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基、イソオクチルチオ基、sec-オクチルチオ基、tert-オクチルチオ基、ネオオクチルチオ基、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘプチルチオ基、シクロオクチルチオ基等が挙げられる。

[0030] Rで示される、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるN-アルキルカルバモイル基としては、カルバモイル基の水素原子の一部が、炭素数1~6のアルキル基で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えばN-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-n-プロピルカルバモイル基、N-イソプロピルカルバモイル基、N-n-ブチルカルバモイル基、N-イソブチルカルバモイル基、N-tert-ブチルカルバモイル基、N-n-ペンチルカルバモイル基、N-イソペンチルカルバモイル基、N-tert-ペンチルカルバモイル基、N-n-ヘキシルカルバモイル基、N-イソヘキシルカルバモイル基、N-tert-ヘキシルカルバモイル基等が挙げられる。

[0031] Xで示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えばフッ素原子、塩素原子が好ましく、就中、フッ素原子がより好ましい。

[0032] 尚、一般式[1]に於けるR¹で示される置換基と一般式[2]に於けるRで示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基は異なるものである。また、一般式[1]の部分構造である

[0033]



[0034] と一般式[2]に於けるRのどちらか一方はフェニル基であってもよい。

[0035] 一般式[3]に於いて、A₁で示される強酸残基としては、一般式[5]

[0036] HX₁ [5]

[0037] (式中、X₁はハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化水素酸由来のもの、一般式[6]

[0038] R²-SO₃H [6]

[0039] (式中、R²は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。)で示されるスルホン酸由来のもの、一般式[7]

[0040] HM₁F_n [7]

[0041] (式中、M₁は半金属原子を表し、nは4又は6である。)で示される無機強酸由来のもの等が挙げられる。

[0042] 一般式[5]に於いて、X₁で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えば塩素原子、臭素原子が好ましく、就中、臭素原子がより好ましい。

[0043] 一般式[6]に於いて、R²で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～29、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～8のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル

基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペントデシル基、イソペントデシル基、sec-ペントデシル基、tert-ペントデシル基、ネオペントデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、n-ノナデシル基、イソノナデシル基、sec-ノナデシル基、tert-ノナデシル基、ネオノナデシル基、n-イコシル基、イソイコシル基、sec-イコシル基、tert-イコシル基、ネオイコシル基、n-ヘンイコシル基、イソヘンイコシル基、sec-ヘンイコシル基、tert-ヘンイコシル基、ネオイコシル基、n-ドコシル基、イソドコシル基、sec-ドコシル基、tert-ドコシル基、ネオドコシル基、n-トリコシル基、イソトリコシル基、sec-トリコシル基、tert-トリコシル基、ネオトリコシル基、n-テトラコシル基、イソテトラコシル基、sec-テトラコシル基、tert-テトラコシル基、ネオテトラコシル基、n-ペントコシル基、イソペントコシル基、sec-ペントコシル基、tert-ペントコシル基、ネオペントコシル基、n-ヘキサコシル基、イソヘキサコシル基、sec-ヘキサコシル基、tert-ヘキサコシル基、ネオヘキサコシル基、n-ヘプタコシル基、イソヘプタコシル基、sec-ヘプタコシル基、tert-ヘプタコシル基、ネオヘプタコシル基、n-オクタコシル基、イソオクタコシル基、sec-オクタコシル基、tert-オクタコシル基、ネオオクタコシル基、n-ノナコシル基、イソノナコシル基、sec-ノナコシル基、tert-ノナコシル基、ネオノナコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペントデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、シクロイコシル基、シクロヘンイコシル基、シクロドコシル基、シクロトリコシル基、シクロテトラコシル基、シクロペントコシル基、シクロヘキサコシル基、シクロヘプタコシル基、シクロオクタコシル基、シクロノナコシル基

等が挙げられる。

[0044] R^2 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数6～16、好ましくは炭素数6～14のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0045] R^2 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアラルキル基のアラルキル基としては、通常炭素数7～15、好ましくは炭素数7～10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等が挙げられる。

[0046] R^2 で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基及びアラルキル基とは、上記アルキル基、アリール基及びアラルキル基中の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。)で置換されたものが挙げられる。

[0047] 具体的には、アルキル基に於いては、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたもの又は通常1～30個、好ましくは1～16個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

[0048] アリール基に於いては、その環中の1～5個、好ましくは3～5個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも、その環中の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

[0049] アラルキル基に於いては、そのアルキル基部分の水素原子及び／又はアリール基部分の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、アルキル基部分については全部又は一部の水素原子が置換されたものが含まれ、アリール基部分についてはその環中の1～5個、好ましくは5個の水素原子が置換されたものが挙げられる。

[0050] R^2 で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子以外に更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブ

チル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1ー4のアルキル基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等の炭素数1ー4のハロアルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、インプロポキシ基、n-ブトキシ基、インブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1ー4のアルコキシ基等が挙げられる。

[0051] 一般式[7]に於いて、 M_1 で示される半金属原子としては、例えばホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が挙げられ、中でも、例えばホウ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が好ましく、就中、例えばホウ素原子、リン原子等がより好ましい。

[0052] 本発明に使用される、酸素に対して親和性の高い活性化剤としては、例えばハログノトリオルガノシラン、トリオルガノホスфин、トリオルガノホスフェート等が挙げられ、より具体的には、例えばクロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロジメチルシリカヘキシルシラン、クロロイソプロピルジメチルシラン、クロロジメチル-tert-ブチルシラン、クロロジメチル-^{2-(2,3-ジメチル)ブチル}シラン、クロロトリイソプロピルシラン、ブロモトリメチルシラン等のハログノトリアルキルシラン、クロロジメチルフェニルシラン等のハログノトリオルガノシラン類、例えばトリフェニルホスфин、トリn-ブチルホスфин、トリn-ヘキシルホスфин、トリn-オクチルホスфин、トリシクロヘキシルホスфин、ジエチルフェニルホスфин、ジシクロヘキシルフェニルホスфин、メチルジフェニルホスфин、エチルジフェニルホスфин、ジフェニル-n-プロピルホスфин、インプロピルジフェニルホスфин、トリ(2-メチルフェニル)ホスфин、トリ(3-メチルフェニル)等のトリオルガノホスфин類、例えばトリ-^{n-メチル}ホスフェート、トリ-^{n-エチル}ホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリ-n-アミルホスフェート、トリ-n-オクチルホスフェート、

トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート等のトリオルガノホスフェート類が挙げられ、中でも、ハロゲノトリアルキルシランが好ましく、就中、クロロトリメチルシランがより好ましい。

[0053] 一般式[1]で示されるジアリールスルホキシドの好ましい具体例としては、例えばジフェニルスルホキシド、ビス(4-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(2-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(2-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-フルオロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ジナフチルスルホキシド、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

[0054] 一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬の好ましい具体例としては、例えば臭化フェニルマグネシウム、臭化4-メチルフェニルマグネシウム、臭化3-メチルフェニルマグネシウム、臭化2-メチルフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、臭化4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化3-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、臭化4-メチルチオフェニルマグネシウム、臭化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、臭化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-フルオロフェニルマグネシウム、臭化4-クロロフェニルマグネシウム、臭化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、塩化4-メチルフェニルマグネシウム、塩化3-メチルフェニルマグネシウム、塩化2-メチルフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、塩化4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化3-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、塩化4-メチルチオフェニルマグネシウム、塩化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、塩化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-フルオロフェニルマグネシウム、塩化4-

4-クロロフェニルマグネシウム、塩化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、塩化ナフチルマグネシウム等が挙げられる。

[0055] 一般式[5]で示されるハロゲン化水素酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、これらの塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。)等が挙げられ、中でも、例えば塩化水素酸、臭化水素酸等が好ましく、就中、臭化水素酸がより好ましい。

[0056] 一般式[6]で示されるスルホン酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペントデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、ヘptaデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ノナデカンスルホン酸、イコサンスルホン酸、ヘンイコサンスルホン酸、ドコサンスルホン酸、トリコサンスルホン酸、テトラコンサンスルホン酸等のアルキルスルホン酸、例えばフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロメタンスルホン酸、ジクロロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、プロモメタンスルホン酸、ジプロモメタンスルホン酸、トリプロモメタンスルホン酸、ヨードメタンスルホン酸、ジヨードメタンスルホン酸、トリヨードメタンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸、ジフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、ペントフルオロエタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ジクロロエタンスルホン酸、トリクロロエタンスルホン酸、ペントクロロエタンスルホン酸、トリブロモエタンスルホン酸、ペントブロモエタンスルホン酸、トリヨードエタンスルホン酸、ペントヨードエタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、トリフルオロプロパンスルホン酸、ヘptaフルオロプロパンスルホン酸、クロロプロパンスルホン酸、トリクロロプロパンスルホン酸、ヘptaクロロプロパンスルホン酸、プロモプロパンスルホン酸、トリブロモプロパンスルホン酸、ヘptaブロモプロパンスルホン酸、トリヨードプロパンスルホン酸、ヘptaヨードプロパンスルホン酸、トリフルオロブタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロブタンスルホン酸、ノナク

ロロブタンスルホン酸、トリプロモブタンスルホン酸、ノナブロモブタンスルホン酸、トリヨードブタンスルホン酸、ノナヨードブタンスルホン酸、トリフルオロペントアンスルホン酸、ペーフルオロペントアンスルホン酸、トリクロロペントアンスルホン酸、ペークロロペントアンスルホン酸、トリブロモペントアンスルホン酸、ペーブロモペントアンスルホン酸、トリヨードペントアンスルホン酸、ペーヨードペントアンスルホン酸、トリフルオロヘキサンスルホン酸、ペーフルオロヘキサンスルホン酸、トリクロロヘキサンスルホン酸、ペークロロヘキサンスルホン酸、ペーブロモヘキサンスルホン酸、ペーヨードヘキサンスルホン酸、トリフルオロヘプタンスルホン酸、ペーフルオロヘプタンスルホン酸、トリクロロヘプタンスルホン酸、ペークロロヘプタンスルホン酸、ペーブロモヘプタンスルホン酸、ペーヨードヘプタンスルホン酸、トリフルオロオクタンスルホン酸、ペーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロロオクタンスルホン酸、ペークロロオクタンスルホン酸、ペーブロモオクタノンスルホン酸、ペーヨードオクタンスルホン酸、トリフルオロノナンスルホン酸、ペーフルオロノナンスルホン酸、トリクロロノナンスルホン酸、ペークロロノナンスルホン酸、ペーブロモノナンスルホン酸、ペーヨードノナンスルホン酸、トリフルオロデカンスルホン酸、ペーフルオロデカンスルホン酸、トリクロロデカンスルホン酸、ペークロロデカンスルホン酸、ペーブロモデカンスルホン酸、ペーヨードデカンスルホン酸、トリフルオロウニデカンスルホン酸、トリクロロウニデカンスルホン酸、ペークロロウニデカンスルホン酸、ペーブロモウニデカンスルホン酸、ペーヨードウニデカンスルホン酸、トリフルオロドデカンスルホン酸、ペークロロドデカンスルホン酸、ペーブロモドデカンスルホン酸、ペーヨードドデカンスルホン酸、トリフルオロトリデカンスルホン酸、ペーフルオロトリデカンスルホン酸、トリクロロトリデカンスルホン酸、ペークロロトリデカンスルホン酸、ペーブロモトリデカンスルホン酸、ペーヨードトリデカンスルホン酸、トリフルオロテトラデカンスルホン酸、ペーフルオロテトラデカンスルホン酸、トリクロロテトラデカンスルホン酸、ペークロロテトラデカンスルホン酸、ペーブロモテトラデカンスルホン酸、ペーヨードテトラデカンスルホン酸、トリフルオロペントアデカンスルホン酸、ペーフルオロペントアデカンスルホン酸、トリクロロペントアデカンスルホン酸、ペークロロペントアデカンスルホン酸、ペーブロモペントアデカンスルホン酸、ペーヨードペントアデカンス

ルホン酸、パーフルオロヘキサデカンスルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パープロモヘキサデカンスルホン酸、パーエードヘキサデカンスルホン酸、パーフルオロヘプタデカンスルホン酸、パークロロヘプタデカンスルホン酸、パープロモヘプタデカンスルホン酸、パーエードヘプタデカンスルホン酸、パーフルオロオクタデカンスルホン酸、パークロロオクタデカンスルホン酸、パープロモオクタデカンスルホン酸、パーエードオクタデカンスルホン酸、パーフルオロノナデカンスルホン酸、パークロロノナデカンスルホン酸、パープロモノナデカンスルホン酸、パーエードノナデカンスルホン酸、パーフルオロイコサンスルホン酸、パークロロイコサンスルホン酸、パープロモイコサンスルホン酸、パーエードイコサンスルホン酸、パーフルオロヘンイコサンスルホン酸、パークロロヘンイコサンスルホン酸、パープロモヘンイコサンスルホン酸、パーエードヘンイコサンスルホン酸、パーフルオロドコサンスルホン酸、パークロロドコサンスルホン酸、パープロモドコサンスルホン酸、パーエードドコサンスルホン酸、パーフルオロトリコサンスルホン酸、パークロロトリコサンスルホン酸、パープロモトリコサンスルホン酸、パーエードトリコサンスルホン酸、パークロロテトラコンサンスルホン酸、パープロモテトラコンサンスルホン酸、パーエードテトラコンサンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばシクロペニタシスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等のシクロアルキルスルホン酸、例えば2-フルオロシクロペニタンスルホン酸、2-クロロシクロペニタンスルホン酸、2-ブロモシクロペニタンスルホン酸、2-ヨードシクロペニタンスルホン酸、3-フルオロシクロペニタンスルホン酸、3-クロロシクロペニタンスルホン酸、3-ブロモシクロペニタンスルホン酸、3-ヨードシクロペニタンスルホン酸、3,4-ジフルオロシクロペニタンスルホン酸、3,4-ジクロロシクロペニタンスルホン酸、3,4-ジブロモシクロペニタンスルホン酸、3,4-ジヨードシクロペニタンスルホン酸、4-フルオロシクロヘキサンスルホン酸、4-クロロシクロヘキサンスルホン酸、4-ブロモシクロヘキサンスルホン酸、4-ヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリヨードシクロヘキサンスルホ

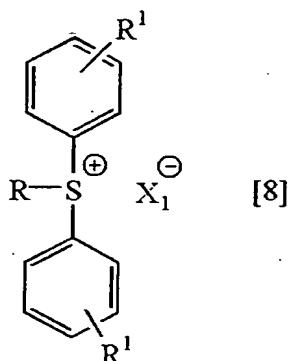
ン酸、テトラフルオロシクロヘキサンスルホン酸、テトラクロロシクロヘキサンスルホン酸、テトラブロモシクロヘキサンスルホン酸、テトラヨードシクロヘキサンスルホン酸等のハロゲン化シクロアルキルスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、ピレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、例えば2-フルオロベンゼンスルホン酸、3-フルオロベンゼンスルホン酸、4-フルオロベンゼンスルホン酸、2-クロロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、2-ブロモベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、4-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ヨードベンゼンスルホン酸、4-ヨードベンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,6-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,6-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,6-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリブロモベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリブロモベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリヨードベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヨードベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタクロロベンゼンスルホン酸、ペンタブロモベンゼンスルホン酸、ペンタヨードベンゼンスルホン酸、フルオロナフタレンスルホン酸、クロロナフタレンスルホン酸、ブロモナフタレンスルホン酸、ヨードナフタレンスルホン酸、フルオロアントラセンスルホン酸、クロロアントラセンスルホン酸、ブロモアントラセンスルホン酸、ヨードアントラセンスルホン酸等のハロゲン化芳香族スルホン酸、例えばp-トルエンスルホン酸、4-イソプロピルベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸、例えば2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、2-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、3-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリクロロメ

チルベンゼンスルホン酸、4-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、4-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリブロモメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリブロモメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸、フェニル芳香族スルホン酸、例えばベンジルスルホン酸、フェネチルスルホン酸、フェニルプロピルスルホン酸、フェニルブチルスルホン酸、フェニルペニチルスルホン酸、フェニルヘキシルスルホン酸、フェニルヘプチルスルホン酸、フェニルオクチルスルホン酸、フェニルノニルスルホン酸等の芳香脂肪族スルホン酸、例えば4-フルオロフェニルメチルスルホン酸、4-クロロフェニルメチルスルホン酸、4-ブロモフェニルメチルスルホン酸、4-ヨードフェニルメチルスルホン酸、テトラフルオロフェニルメチルスルホン酸、テトラブロモフェニルメチルスルホン酸、テトラヨードフェニルメチルスルホン酸、4-フルオロフェニルエチルスルホン酸、4-クロロフェニルエチルスルホン酸、4-ブロモフェニルエチルスルホン酸、4-ヨードフェニルエチルスルホン酸、4-フルオロフェニルプロピルスルホン酸、4-クロロフェニルプロピルスルホン酸、4-ブロモフェニルプロピルスルホン酸、4-ヨードフェニルプロピルスルホン酸、4-フルオロフェニルブチルスルホン酸、4-クロロフェニルブチルスルホン酸、4-ブロモフェニルブチルスルホン酸、4-ヨードフェニルブチルスルホン酸等のハロゲン化芳香脂肪族スルホン酸、例えばカンファースルホン酸等の脂環式スルホン酸、これらの塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。)等が挙げられる。

[0057] 一般式[7]で示される無機強酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラフルオロアルミニ酸、テトラフルオロ鉄酸、テトラフルオロガリウム酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ素酸、ヘキサフルオロニッケル酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコン酸、これらの塩(例えば銀塩、カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等。)等が挙げられる。

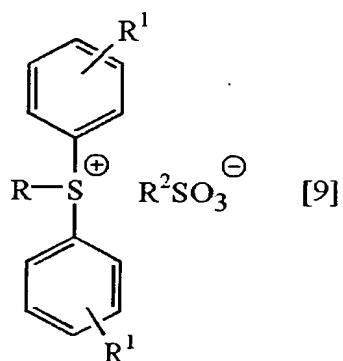
[0058] 一般式[4]で示されるトリアリールスルホニウム塩は、より具体的には、例えば一般式[8]

[0059]



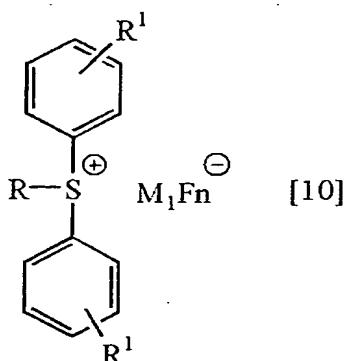
[0060] (式中、R、R¹及びX₁は前記に同じ。)で示されるもの(ハロゲン塩)、一般式[9]

[0061]



[0062] (式中、R、R¹及びR²は前記に同じ。)で示されるもの(スルホン酸塩)、一般式[10]

[0063]



[0064] (式中、R、R¹、M₁及びnは前記に同じ。)で示されるもの(無機強酸塩)等として表される。

[0065] 一般式[8]で示されるスルホニウム塩(ハロゲン塩)の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ブロマイド、3-メチルフェニルジフェニ

ルスルホニウム プロマイド、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、1-ナフチルジフェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド等が挙げられる。

[0066] 一般式[9]で示されるスルホニウム塩(スルホン酸塩)の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタン

スルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-

トキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、

ニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート

ト、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、
、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、
ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-メチル
フェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-メチル
フェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス
(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-
メトキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス(4-
メトキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-メ
トキシフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-メトキシフェ
ニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェ
ニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-
ブチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-
ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-
ブチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス
(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス
(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート
、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンス
ルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメ
タンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフ
ルオロブタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム
パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルス
ルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)
フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)
フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチル
フェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-
フルオロフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-フル

オロフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロヘキサンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

[0067] 一般式[10]で示されるスルホニウム塩(無機強酸塩)の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロ

エニル)ボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、

エニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、3-メトキシ

フェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルボニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロオロアルセネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペ

ンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビ

ス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム

ヘキサフルオロアルセネート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、3,5-ジメチル-4-メキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホ

ニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート

キサフルオロアルセネート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム パークロレート、1-ナフ

チルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレ

ピス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、
 ピス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ピス
 (4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ピス(4-
 ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ピス(4-ヒドロキシフェニル)
 フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレー
 ト、ピス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニ
 ル)ボレート、ピス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート
 、ピス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル
)ガレート等が挙げられる。

[0068] 一般式[4]で示されるスルホニウム塩は、例えば以下の如く製造し得る。

即ち、一般式[1]で示されるジアリールスルホキシドを、適当な溶媒に溶解させ、こ
 れに酸素原子に対して親和性の高い活性化剤(以下、本発明に係る活性化剤と略
 記する。)を添加し、均一な溶液とする。一方、一般式[2]で示されるアリールグリニヤ
 ール試薬を常法に従って調製し、これに先に調製した当該ジアリールスルホキシド及
 び本発明に係る活性化剤の均一溶液を-78~50°Cで添加した後、0.1~2時間攪拌
 反応させる。反応終了後、得られた反応液を0~50°Cで一般式[3]で示される強酸
 又はその塩と反応させることにより、一般式[4]で示されるトリアリールスルホニウム塩
 が得られる。

[0069] 一般式[1]で示されるジアリールスルホキシドは、市販品を用いてもよいし、常法(例えはBer., 23, 1844(1890)、J.Chem.Soc.(C), 2424(1969)、Synlett, 2003(13), p2029等。)により適宜製造したもの用いてもよい。

一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬は、市販品を用いてもよいし、常法
 により適宜製造したものを使用してもよい。

[0070] 本発明に係る活性化剤の使用量は、使用する一般式[1]で示されるジアリールス
 ルホキシド、一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬及び溶媒の種類によつ
 ても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、下限が順に好ましく、3、4、4:
 5当量、上限が順に好ましく、7.5、7、6当量であり、また、当該アリールグリニヤール
 試薬に対して、下限が順に好ましく、1.2、1.6、1.8当量、上限が順に好ましく、3、

2. 8、2. 4当量である。

[0071] 一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬の使用量は、使用する一般式[1]で示されるジアリールスルホキシド及び溶媒の種類によっても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、1. 0—10当量、好ましくは2. 0—5. 0当量である。

[0072] 使用する反応溶媒としては、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらは単独で用いても二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0073] また、本発明の方法により得られたトリアリールスルホニウム塩のうち、ハロゲン塩のものは、更に、常法(例えば国際公開第WO02/092559号公報等参照。)に従つて、これを例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、1.0—5.0倍モルの各種酸を添加し、生じたハロゲン化銀を濾去した後、アルコール類を留去し、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解する。得られた溶液を水洗した後、減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

[0074] また、2層系で反応を行う場合は、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒と水との2層系の溶媒にトリアリールスルホニウム塩を溶解し、1.0—5.0倍モルの各種酸又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を添加し反応させる。反応終了後、得られた反応液を水洗した後減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

反応後の後処理は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えばよい。

[0075] 本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、本発明に係る活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件(例えば加熱還流操作、溶融反応等。)、亜硫酸ガスの発生、大量のアルミニウム廃液の排出、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩のみの合成、不純物である副生成物の含有等の問題点を有することなく、効率よく高収率で本発明に係るトリアリールスルホニウム塩を製造し得る。

[0076] また、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩は、常法に従って目的とするアニオニン由来の化合物と反応させることにより、目的とするカウンターアニオンに交換されたトリアリールスルホニウム塩を容易に製造し得る。

[0077] 更に、本発明の方法により製造されたトリアリールスルホニウム塩は副生成物含量が極めて低いため、これを酸発生剤として使用した場合には、例えば超微細パターンのプロファイルや側壁の荒れを改善することができる、矩形でエッジラフネスの小さい良好なパターンが形成され得る等の効果が期待できる。

[0078] 以下、実施例、実験例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

実施例

[0079] 実施例1. 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ブロマイドの合成
4-ブロモトルエンとマグネシウムとを原料とし、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として常法により調製した4-メチルフェニルグリニヤール試薬 1.32L (1.88mol, 1.42mol/L, 2.5equiv.) にジフェニルスルホキシド 151.71g (0.75mol, 1equiv.) とクロロトリメチルシリコン 407.25g (3.75mol, 5equiv.) (TMSCl) とをTHF 0.6Lに溶解させた溶液を-5°C～室温で添加した後、30分間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液を12%臭化水素酸 1.1Lに注入し、ジクロロメタン 1.8Lで2回抽出した。得られた目的物を洗浄した後、濃縮乾固し、アセトン 1.8Lで結晶化することにより、目的物 203.7gを白色結晶として得た(収率 76%)。物性データを表1に示す。

[0080] 実施例2～16. 各種スルホニウム塩の合成
アリールハライドとして実施例1で使用した4-ブロモトルエンの代わりに表1～3に示す所定のアリールハライドを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物

を得た。その結果を表1-3に示す。

[0081] [表1]

実施例	アリールハライド	目的物	物性データ
1	4-ブロモトルエン	4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 76%; m.p.: 243.1-243.6°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.84-7.71(12H, m, Ph), 6.73(2H, d, J=8.54Hz, Ph), 2.48(3H, s, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)=3069, 3045, 2984, 2359, 1591, 1475, 1446, 1309, 1188, 1155, 1066, 995, 808, 763, 686
2	3-ブロモトルエン	3-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 77%; m.p.: 126.7-128°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.87-7.84(4H, m, Ph), 7.82-7.72 (6H, m, Ph), 7.64-7.57 (4H, m, Ph), 2.46(3H, s, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)=3440, 3079, 3030, 1622, 1599, 1476, 1445, 1317, 1068, 995, 789, 767, 750, 684
3	2-ブロモトルエン	2-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 64%; m.p.: 228.6-228.9°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.86-7.73(10H, m, Ph), 7.68-7.65 (1H, m, Ph), 7.55-7.32 (2H, m, Ph), 7.09(1H, J=8.30Hz, Ph), 2.66(3H, s, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)=3476, 3404, 3077, 2993, 2338, 1591, 1476, 1446, 1278, 1178, 1159, 1072, 995, 765, 688
4	1-ブロモ-4-t ert-ブチルヘ ンゼン	4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 79%; m.p.: 232.0-233.2°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.87-7.70(14H, m, Ph), 1.35(9H, s, (CH ₃) ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)=3045, 2966, 1587, 1473, 1444, 1396, 1363, 1309, 1194, 1178, 1113, 1072, 995, 852, 823, 763, 688
5	1-ブロモ-4-シ クロヘキシルベンゼ ン	4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 93%; m.p.: 232.0-233.2°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.85-7.54(12H, m, Ph), 7.54-7.51(2H, m, Ph), 2.61(1H, dt, J=6.35Hz, J=2.44Hz, CH), 1.95-1.81(4H, m, CH ₂), 1.76(1H, dddd, J=1.47Hz, J=2.68Hz, J=8.00Hz, J=13.03Hz, CH), 1.30-1.19(4H, m, CH ₂), 1.25(1H, dddd, J=3.14Hz, J=7.20Hz, J=8.70Hz, J=25.64Hz, CH ₂); IR(KBr)(cm ⁻¹)=3412, 2924, 2851, 2091, 1585, 1475, 1444, 1410, 1327, 1186, 1111, 1068, 1022, 997, 835, 754, 684
6	1-ブロモ-4-メ トキシベンゼン	4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムブロマイト	収率: 91%; m.p.: 155.0-156.3°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.89(2H, dd, J=1.95Hz, J=7.08Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.23(2H, dd, J=1.95

[0082] [表2]

REST AVAILABLE COPY

実施例	アリールハライド	目的物	物性データ
7	1-ブロモ-3-メトキシベンゼン	3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド	収率: 77%; m.p.: 88.4-89.8°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.89-7.83(4H, m, Ph), 7.80-7.67(6H, m, Ph), 7.63(1H, s, Ph), 7.59(1H, t, J=8.18Hz, Ph), 7.25(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 7.21(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 3.89(3H, s, CH ₃ O); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3466, 3387, 3084, 3032, 3015, 2976, 2839, 1591, 1483, 1444, 1427, 1286, 1250, 1188, 1072, 1032, 997, 875, 785, 761, 684
8	1-ブロモ-2-フロキシベンゼン	4-ブロキシフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド	収率: 78%; m.p.: 130.4-132.5°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.87(2H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.19(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 4.06(2H, t, J=6.34Hz, OCH ₂), 1.79(2H, dt, J=6.34Hz, J=21.49, CH ₂), 1.49(2H, dq, J=7.45Hz, J=21.49Hz, CH ₂), 0.97(3H, t, J=7.45Hz, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3483, 3406, 3192, 3080, 3022, 2957, 2874, 2575, 1900, 1767, 1682, 1587, 1475, 1444, 1415, 1309, 1261, 1178, 1120, 1068, 1022, 99, 964, 856, 763, 688
9	1-ブロモ-4-tert-ブロキシフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド	4-tert-ブロキシフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド	収率: 40%; m.p.: 89.4-95.5°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.86-7.81(6H, m, Ph), 7.74-7.28(6H, m, Ph), 7.23(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 1.49(9H, s, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3053, 2972, 2872, 1579, 1491, 1475, 1442, 1396, 1369, 1253, 1163, 1068, 997, 898, 866, 765, 744, 684
10	1-ブロモ-4-メチルオクタヘキサン	4-メチルオクタヘキサジフェニルスルホニウムブロマイド	収率: 83%; m.p.: 160.8-161.8°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.86-7.78(6H, m, Ph), 7.76-7.69(6H, m, Ph), 7.48(2H, d, J=8.54Hz, Ph), 2.53(3H, s, CH ₃ S); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3447, 3045, 2990, 2943, 1566, 1547, 1475, 1441, 1402, 1313, 1201, 1178, 1099, 1062, 997, 825, 804, 761, 748, 682
11	1-ブロモ-2,4,6-トリメチルベンゼン	2,4,6-トリメチルジフェニルスルホニウムブロマイド	収率: 23%; m.p.: 202.0-202.6°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.80-7.76(6H, m, Ph), 7.70-7.68(4H, m, Ph), 7.23(2H, s, Ph), 2.43(3H, s, CH ₃), 2.36(6H, s, CH ₃); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3449, 3387, 3057, 2991, 1597, 1572, 1471, 1446, 1385, 1300, 111

[0083] [表3]

BEST AVAILABLE COPY

実施例	アリールハライド	目的物	物性データ
13	1-ブロモ-4-フロベンゼン	4-ブロモフェニルジフュニカルホニウム ブロマイト	収率: 66%; m.p.: 222.0-223.2°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.11-8.07(2H, m, Ph), 7.88-7.86(4H, m, Ph), 7.79-7.69(6H, m, Ph), 7.44-7.39(2H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3466, 3071, 3015, 2986, 1587, 1491, 1446, 1404, 1309, 1240, 1165, 1103, 1066, 995, 844, 815, 756, 686
14	1-ブロモ-4-クロベンゼン	4-クロロフェニルジフュニカルホニウム ブロマイト	収率: 66%; m.p.: 221.6-222.6°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.05-7.73(6H, m, Ph), 7.72-7.61(8H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3478, 3069, 3003, 2953, 1570, 1475, 1446, 1400, 1313, 1282, 1184, 1091, 1068, 1008, 997, 933, 841, 815, 754, 684
15	1-ブロモ-4-トルフルオロメチルベンゼン	4-トルフルオロメチルフェニルジフュニカルホニウム ブロマイト	収率: 72%; m.p.: 221.6-222.6°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.18(2H, d, J=8.30Hz, Ph), 7.96-7.94(6H, m, Ph), 7.82-7.72(6H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3439, 3026, 1604, 1477, 1446, 1402, 1325, 1176, 1134, 1060, 1010, 844, 752, 702, 684
16	1-ブロモナフタレン	1-ナフタルジフェニルスルホニウム ブロマイト	収率: 42%; m.p.: 193.9-195.3°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.37(1H, d, J=8.06Hz, C ₁₀ H ₇), 8.29(1H, d, J=8.30Hz, C ₁₀ H ₇), 8.07(1H, d, J=7.81Hz, C ₁₀ H ₇), 7.92-7.88(4H, m, Ph), 7.83-7.67(9H, m, Ph, C ₁₀ H ₇), 7.48(1H, d, J=7.66Hz, C ₁₀ H ₇); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3460, 3391, 3049, 1618, 1593, 1504, 1475, 1446, 1367, 1346, 1323, 1290, 1265, 1165, 1070, 997, 943, 864, 806, 779, 763, 688, 661

[0084] 実施例17-23. 各種スルホニウム塩の合成

アリールハライドとして実施例1で使用した4-ブロモトルエンの代わりにブロモベンゼンを、スルホキシドとしてジフェニルスルホキシドの代わりに表4及び5に示す所定のスルホキシドを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物を得た。その結果を表4に示す。

[0085] [表4]

実施例	アリールハライド	目的物	物性データ
17	ビス(4-メチルフェニル)スルホキシド	ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 90%; m.p.: 207.8-208.9°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.78(2H, d, J=7.81Hz, Ph), 7.73-7.68(7H, m, Ph), 7.48(4H, d, J=8.55Hz, Ph), 2.45(6H, s, CHs); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3617, 3065, 3003, 2955, 1589, 1491, 1443, 1402, 1315, 1290, 1186, 1124, 1068, 1014, 825, 806, 760, 688
18	ビス(4-メキシフェニル)スルホキシド	ビス(4-メキシフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 94%; 無色油状物; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.81(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.72-7.69(5H, m, Ph), 7.20(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 3.90(6H, s, OCHs); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3400, 3086, 2976, 2841, 2575, 1589, 1495, 1445, 1416, 1311, 1271, 1180, 1126, 1076, 1018, 837, 798, 752, 686
19	ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシド	ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 91%; m.p.: 245.6-245.9°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.86-7.82(6H, m, Ph), 7.76-7.71(7H, m, Ph), 1.35(9H, s, CHs); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3067, 2964, 2872, 1587, 1493, 1471, 1446, 1400, 1363, 1269, 1203, 1117, 1072, 1009, 997, 850, 837, 767, 690
20	ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキシド	ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 39%; m.p.: 283.9-284.8°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=7.87-7.85(6H, m, Ph), 7.81-7.04(7H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3073, 3046, 2985, 1578, 1477, 1447, 1327, 1138, 1062, 995, 837, 769, 750, 684
21	ビス(4-フルオロフェニル)スルホキシド	ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 72%; m.p.: 241.6-242.1°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.13-8.09(4H, m, Ph), 7.89-7.86(2H, m, Ph), 7.79-7.70(3H, m, Ph), 7.46-7.41(4H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3574, 3480, 3090, 3047, 3018, 2976, 1585, 1491, 1448, 1408, 1300, 1240, 1163, 1105, 1070, 1008, 848, 814, 756, 686
22	ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド	ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド	収率: 66%; m.p.: 179.3-180.4°C; ¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ=8.02-7.98(3H, m, Ph), 7.92-7.76(2H, m, Ph), 7.75-7.65(8H, m, Ph); IR(KBr)(cm ⁻¹)= 3069, 2984, 1570, 1475, 1446, 1394, 1309, 1157, 1039, 1064, 997, 829, 769, 746, 686

[0086] 尚、実施例1～23について、副生成物の副生率を高速液体クロマトグラフィー[波長:237nm、流速:0.75ml/min、移動相:6mMテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)含有水-アセトニトリル溶液(水/アセトニトリル=13/7)(pH7.0)、測定時間

:30min]により測定した結果、副生成物の生成は見られなかった。

[0087] 比較例1及び実験例1～6. 本発明に係る活性化剤の当量関係

実施例1で使用したTMSClの当量(5equiv.)を下記の如き当量で使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物である4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ブロマイドを得た。得られた目的物、トリフェニルスルホニウム ブロマイド(副生物1)及びビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ブロマイド(副生物2)の収率を表5に示す。

[0088] [表5]

	Grignard試薬/ ジフェニルスルホキシド (equiv.)	TMSCl/ ジフェニルスルホキシド (equiv.)	目的物 (%)	副生物1 (%)	副生物2 (%)
比較例 1	2.5	2.5	59	3	2
実験例 1	2.5	3.0	72	2	1
実験例 2	2.5	4.0	72	1	—
実験例 3 (実施例1)	2.5	5.0	76	—	—
実験例 4	2.5	6.0	68	—	—
実験例 5	2.5	7.0	70	—	—
実験例 6	2.5	7.5	70	—	—

[0089] 表5の結果から明らかなように、比較例1と実験例1～6の結果を比較すると、比較例1では副生物の生成が見られ且つ目的物の収率も低いのに対して、実験例1～6では高収率且つ副生成物の副生率が極めて少ないことがわかる。特に、実験例3～6では副生成物の生成は全く見られないことが分かる。

以上の結果から、本発明に係る活性化剤をジアリールスルホキシド1当量に対して、通常3～7.5当量、好ましくは4～7当量、より好ましくは4.5～6当量使用すると、副生成物の生成が抑制されることが分かる。

産業上の利用可能性

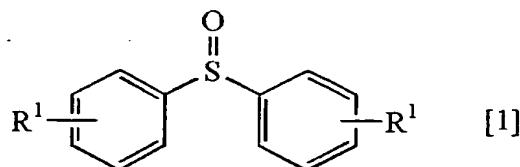
[0090] 本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、酸素原子に対して親和性の高い活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件(例えば加熱還流操作、溶融反応等。)、亜硫酸ガスの発生、大量のアルミニウム廃液の排出、カチオン部の3つの芳香環が同一のス

ルホニウム塩のみの合成、不純物である副生成物の含有等の問題点を有することなく、効率よく高収率で目的とするスルホニウム塩を製造し得る。このような効果は、本発明に於いて使用される、酸素原子に対して親和性の高い活性化剤の使用量を大幅に増加させることにより生じたものであり、全く予測し得ないことがわかった。

BEST AVAILABLE EDITION

請求の範囲

[1] 一般式[1]



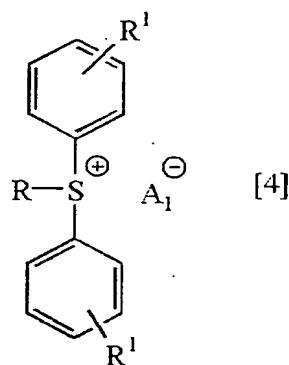
(式中、2つのR¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。)で示されるジアリールスルホキシドと一般式[2]

RMgX [2]

(式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、炭素数1ー4のハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式[1]に於けるR¹で示される置換基とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるアリールグリニヤール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して3ー7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式[3]

HA₁ [3]

(式中、A₁は強酸残基を表す。)で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式[4]



(式中、R、R¹及びA₁は前記に同じ。)で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法。

[2] 酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲントリオルガノシラン、請求項1に記

載の製造法。

- [3] 酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲノトリアルキルシランである、請求項1に記載の製造法。
- [4] 酸素に対して親和性の高い活性化剤が、クロロトリメチルシランである、請求項1に記載の製造法。
- [5] 酸素に対して親和性の高い活性化剤の使用量が、一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬に対して1. 2~3当量である、請求項1に記載の製造法。
- [6] A_1 で示される強酸残基が、一般式[5]
 HX_1 [5]
(式中、 X_1 はハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化水素酸、一般式[6]
 R^2-SO_3H [6]
(式中、 R^2 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。)で示されるスルホン酸又は一般式[7]
 HM_1Fn [7]
(式中、 M_1 は半金属原子を表し、nは4又は6である。)で示される無機強酸由來のアニオンである、請求項1に記載の製造法。
- [7] X_1 が塩素原子又は臭素原子である、請求項6に記載の製造法。
- [8] M_1 で示される半金属原子が、ホウ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子である、請求項6に記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C381/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C381/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-12537 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 January, 2005 (04.01.05)Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C381/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C381/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-12537 A (信越化学工業株式会社) 1997.01.14 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H 9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.